

亜鉛鉱のペレタイジングに関する研究 (I)

ZnOの還元性に及ぼす二三の因子について

池 田 正 夫

Study on the Pelletizing of Zinc Ores (I)

Several Factors on Reducibility of ZnO

To prepare the pellets of zinc ores of high reducibility researched the effects of Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , NaCl , Borax, and CaCl_2 as pelletizing binders on the reducibility of ZnO.

I 緒 言

近年粉鉱処理の一方法としてペレタイジングが着目され、鉄冶金の分野に於ては既に盛んに研究、応用されているが、非鉄冶金の分野に於ては殆んど実施されていない現状である。

ペレタイジングは焼結法と比較すると強度が大で、還元率、歩留り、気孔率が優れ且生産費が安価になる等の特長がある。又焼結の場合と比較して相当低温度に於て、強度の高いものが得られるが、このことは亜鉛鉱の蒸溜に際して焼結法と比べて当然有害な珪酸亜鉛の生成が減ずるもので、早晩現存の焙焼、焼結法と置きかわるべきものと考えられる。

亜鉛鉱の還元性に関する研究は古くから行われているが、本研究は主としてペレットの結合剤としての添加物が亜鉛の還元性に及ぼす影響について検討したものである。

即ちアルミナ、珪酸、石灰、食塩、硼砂、塩化カルシウム等を夫々酸化亜鉛に添加して、揮発率、ガス発生量、ガス分析から添加剤としての適否をしらべたものである。

II 実験装置並びに実験方法

本実験に使用した試料は化学用酸化亜鉛でこれに還元剤として黒鉛 30%，添加剤として珪酸、アルミナ、石灰、食塩、硼砂、塩化アルミニウムを夫々所定量加え、磁製ボートに入れて石英管中に挿入し、 1200°C に加熱し還元揮発させた。

加熱炉としては所定温度に急熱し得る様に移動可能なエレマ電気炉を使用した。試料ボートを石英管に挿入して気密に蓋をした後内部を所定時間減圧して、予め所定温度に保持した炉を移動させて加熱を開始する。尚還元温度の測定には十分補正した白金—白金ロジウム熱電対を他端より挿入して測定した。所定時間加熱を行つた後反応管内に窒素ガスを充填させて常温迄冷却した。窒素ガスはピログロール、硫酸、赤熱銅片、塩化カルシウムの順に通過させて清浄乾燥を十分に行つた。

残渣中の亜鉛を下記のようにして分析し、これより揮発率を求めた。即ち炭酸アンモニウムによつて鉄、アルミニウム、鉛、カドミウム等を沈澱として除き、亜鉛、銅を濾液中に送つて後、硫化水素を通じ銅を硫化銅として沈澱させ、硫化水素を除去し、醋酸と醋酸ソーダによつて P_H を調整し、アルコールオキシシンによつて亜鉛を $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ として秤量した。

又反応中発生するガスを水を充したガスビュレット中に導き水と置換してその発生量を求め、更にオルザットガス分析装置によつて CO , CO_2 を分析し CO/CO_2 を算出した。

III 実験結果

a) 還元剤加量と還元性の関係

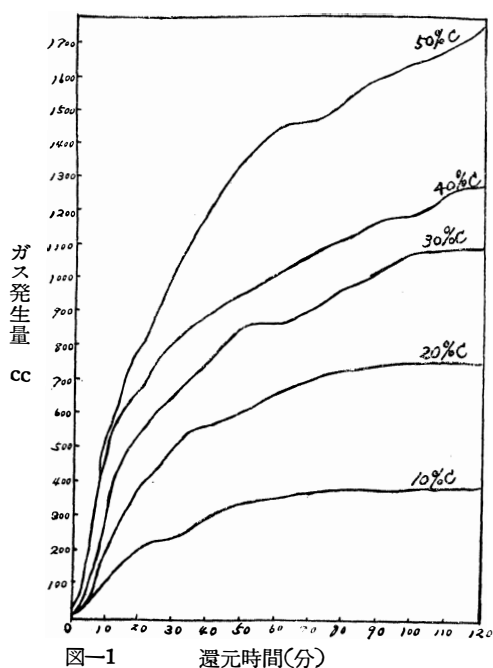


図-1 還元時間(分)

図-1 に還元剤を夫々10%, 20%, 30%, 40%, 50%添加し、還元温度を 1200°C とした場合のガス発生量と時間の関係を示す。10%及び20%の場合は1時間半前後で還元は略々飽和に達するが40%, 50%添加の場合では2時間経過した後でも反応は継続していることが分る。

図-2 に還元剤の添加量と CO/CO_2 の関係を示

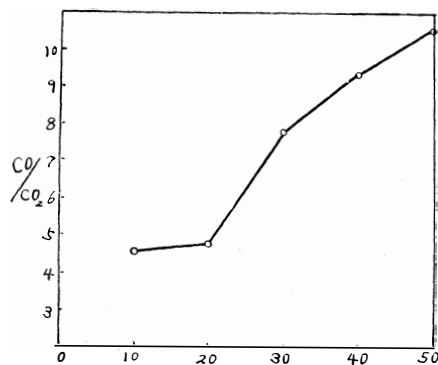


図-2 黒鉛添加量 (%)

す。添加量が増加するにつれて CO が増加して、 CO_2 が減少し 30%以上の添加に於て還元反応が著しく促進されることを示している。

b) 還元温度と還元性の関係

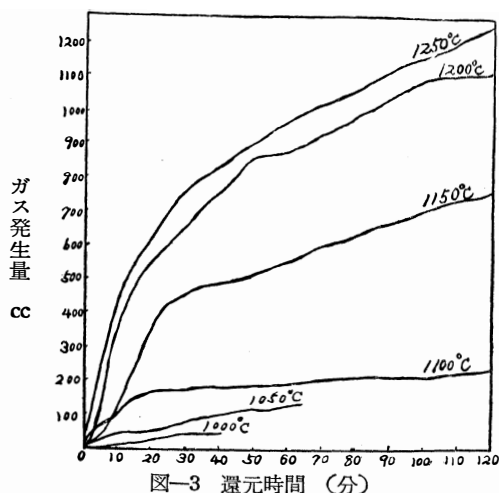


図-3 還元時間 (分)

図-3 に還元温度を夫々 1000°, 1050°, 1100°, 1150°, 1200°, 1250°C とした場合の還元時間と還元性との関係を示す。試料は4gを採取したが、1000°C の場合は約40分、1050°C の場合は約65分でガスの発生は殆んど停止した。図-4 に還元温度と CO/CO_2 の関係を示す。

図-3, 図-4 のいずれからでも還元温度 1200°C 以上の場合がそれ以下の場合に比較して還元反応が著しく促進されることが分る。

図-5 に揮発率と還元温度との関係を示す。揮発率は還元温度と共に増加し、1250°C で最大を示す。1150°C では揮発率は99%位で 1250°C の場合と大差がないが、これに反して 1000°C では僅か

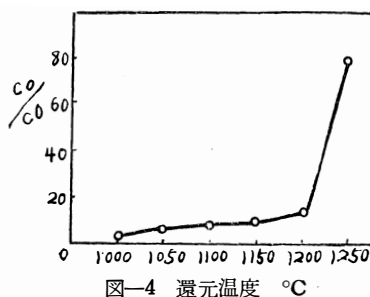


図-4 還元温度 °C

図-3 に還元温度を夫々 1000°, 1050°, 1100°, 1150°, 1200°, 1250°C とした場合

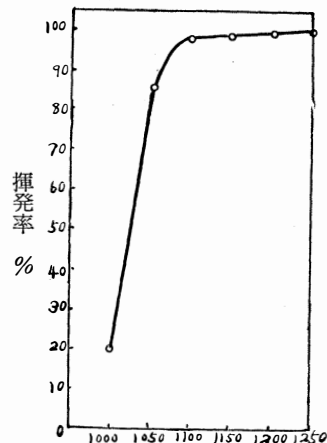


図-5 還元温度 °C

16%に過ぎない。以上の還元剤添加量，還元温度，還元時間に関する結果から以下の実験に於ては還元剤添加量30%，還元温度 1200°C，還元時間 2 時間を基準条件として採用することにする。

c) アルミナ添加の影響

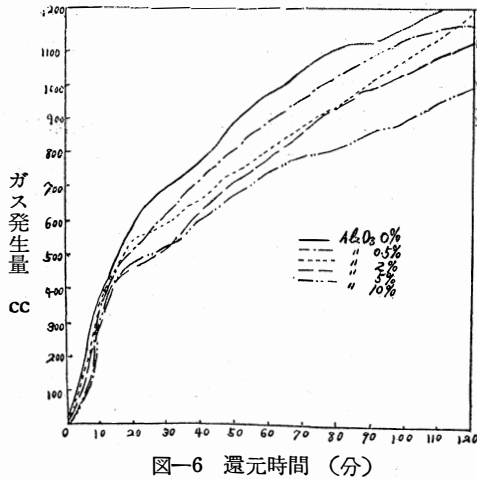


図-6 にアルミナ 0.5%，2%，5%，10%を夫々添加した場合の還元時間とガス発生量との関係を示す。アルミナ添加量の増加するにつれて還元性は低下し，添加量の僅かな場合は残渣の熔融の度合は比較的少いが10%添加した場合に可成り熔融固結している。

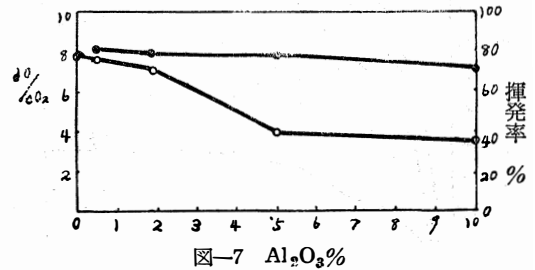


図-7 にアルミナ添加量と CO/CO_2 ，揮発率の関係を示す。0.5～2% の添加では還元性は大した変化はないが 5%以上の添加した場合は還元性が可成り悪くなることが分る。

d) 珪酸添加の影響

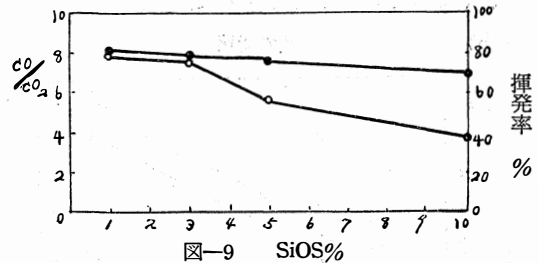
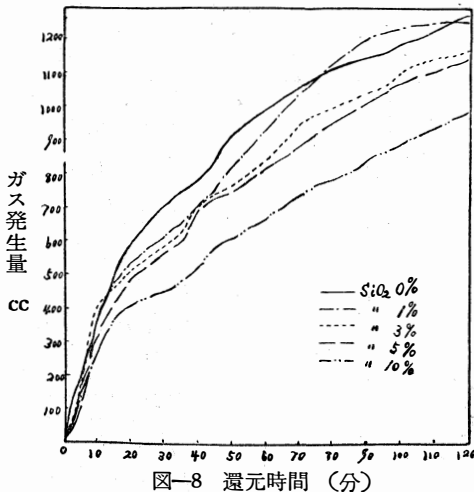
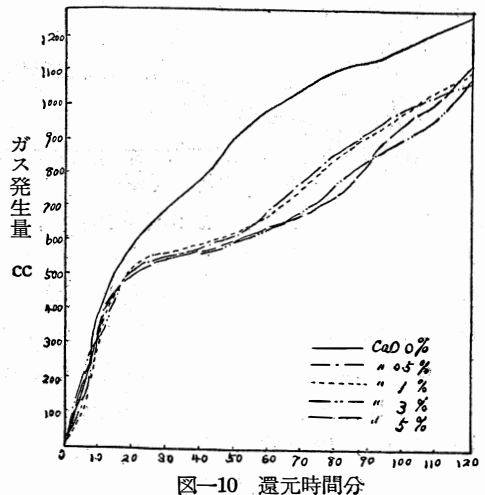


図-8 は珪酸を夫々 1%，3%，5%，10%添加した場合のガス発生量との関係で還元温度 1200°C，還元剤添加

加量30%の場合であるが，珪酸の添加量の増加するにつれて還元性は低下している。図-9 に珪酸添加量と CO/CO_2 ，揮発率の関係を示す。珪酸 5%以上の添加に於ては還元性が悪くなる。本実験に於ては一応の目安を得るために ZnO に SiO_2 を添加した実験を行ったが，実験の操業に於ては $ZnO \cdot SiO_2$ ， $Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ ， $CaO \cdot SiO_2$ 等の種々複雑な珪酸塩を生じて，これが ZnO の還元性を著しく低下させることが予想される。焙焼亜鉛鉱に及ぼす珪酸の影響に



関しては後日詳細な実験を行つて見たい。

e) 石灰添加の影響

図-10に石灰添加の影響を示す。添加量の増加するにつれて還元性の悪くなるのは前二者の場合

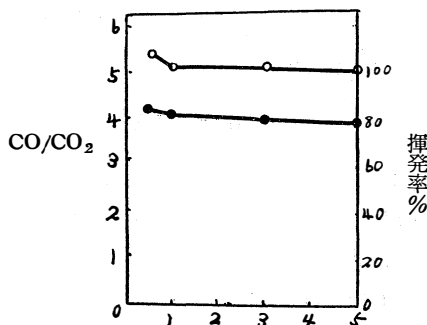


図-11 CaO%

と同様である。図-11に CO/CO_2 、揮発率の関係を示す。いずれも石灰の添加量の増加するに従つて減少している。鉍石中の ZnO が $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ として存在する場合に CaO が SiO_2 と反応し、free ZnO が出来てかえつて還元性が増すことも考えられる。しかしその反面に於て熔融点の低いslagを作つて作業上の害となる。これらの点から添加する CaO の量に限界がある。

f) 食塩、硼砂、塩化カルシウムの影響

食塩、硼砂、塩化カルシウムを添加して1時間還元した場合を夫々図-12、図-13に示す。

食塩を5%添加した場合は 1200°C 1時間の加熱に於て95%以上の揮発率を示す。塩化カルシ

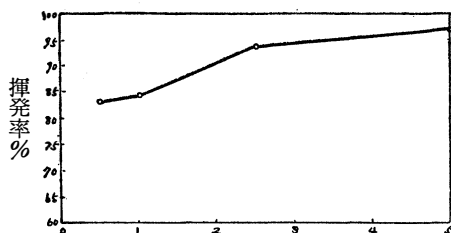


図-12 NaCl 添加量%

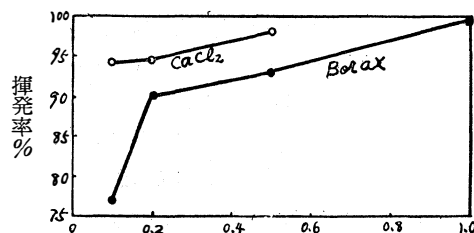


図-13 添加量%

ウムを0.5%添加した場合の揮発率は約97%、硼砂1%の添加に於ては99%近い揮発率を示している。

IV 緒 言

本実験に於ては亜鉛鉍ペレットの結合剤として考え得る Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 NaCl 、Porax、 CaCl_2 の添加量と ZnO の還元性に及ぼす影響についてしらべたものである。10%前後の Al_2O_3 の添加は鉄鉍石のペレタイジングに対しては効果的であるとされてはいるが、亜鉛鉍の場合には Zinc Aluminate の生成が考えられる。 SiO_2 の添加は強度の高いものが得られるであろうが、一方難還元性の Zinc silicate が出来るので余り望ましい添加剤とは考えられぬ。 CaO は低熔点の Slag を作る欠点はあるが、Zinc silicate の一部分を還元し易い状態にすることは考えられる。食塩、硼砂、塩化カルシウムの添加は揮発率を増す点では効果は認められるが、この Cl, B がどの様に作用するか問題がある。以上は亜鉛ペレット用添加剤の添加量に対する一応の目安を得るために実験を行つたものであるが、この結果をもとにして更に実際の亜鉛鉍に対するこれらの添加剤の影響を強度収縮率の面からも詳細に検討して見たい。